

AK

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Docket: 4929
Inv: Haruyo Fukui
et al.

(11)Publication number : 2004-169076

(43)Date of publication of application : 17.06.2004

(51)Int.Cl.

C23C 14/06

(21)Application number : 2002-334434

(71)Applicant : HITACHI TOOL ENGINEERING LTD

(22)Date of filing : 19.11.2002

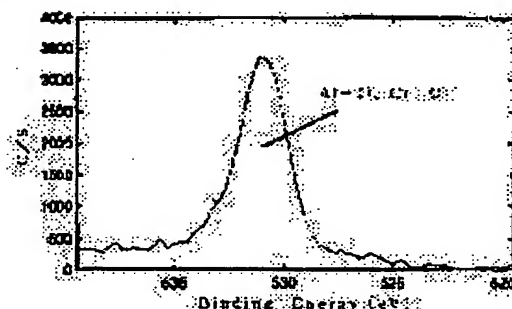
(72)Inventor : ISHIKAWA TAKASHI

(54) HARD FILM

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard film in which the adhesion, high temperature oxidation resistance and wear resistance of an (AlCr)N based film are improved, and which has high hardness in particular.

SOLUTION: The hard film is formed by an arc-discharge ion-plating method, and has a composition represented by $(Al_xCr_{1-x})(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}BaC\beta O_\gamma)$, wherein x, α , β and γ are respectively atomic ratios meeting $0.45 < x < 0.75$, $0 \leq \alpha < 0.12$, $0 \leq \beta < 0.20$, and $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$, has the highest diffraction intensity in X-ray diffraction at a (200) face or a (111) face, and has bond energy of at least Cr and/or Al with oxygen in the range of 525 to 535 eV in X-ray photoelectron spectroscopic analysis.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

USPS EXPRESS MAIL

EV 636 851 788 US

DEC 12 2005

AK

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-169076

(P2004-169076A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl.

C23C 14/06

F1

C23C 14/06

K

テーマコード (参考)

4K029

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-334434 (P2002-334434)
 (22) 出願日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(71) 出願人 000233066
 日立ツール株式会社
 東京都江東区東陽4丁目1番13号
 (72) 発明者 石川 剛史
 千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール
 株式会社成田工場内
 Fターム(参考) 4K029 AA02 BA41 BA43 BA53 BA54
 BB07 BC02 CA04 DD06

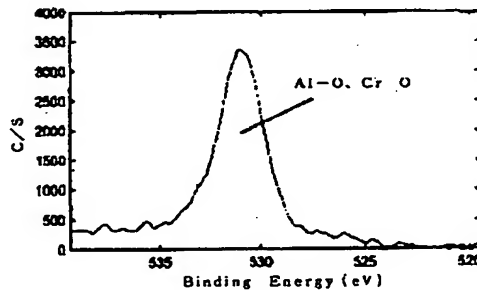
(54) 【発明の名称】 硬質皮膜

(57) 【要約】

【目的】 (AlCr)N系皮膜の密着性、耐高温酸化特性及び耐摩耗性を改良し、特に、高硬度を有する硬質皮膜を提供することを目的とする。

【構成】 アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は (Al_{1-x}Cr_x) (N_{1-α-β-γ}B_αC_βO_γ)、但し、x、α、β、γは夫々原子比率を示し、0.45 < x < 0.75、0 ≤ α < 0.12、0 ≤ β < 0.20、0.01 ≤ γ ≤ 0.25からなり、X線回折における最強回折強度が(200)面又は(111)面に有し、X線光電子分光分析における525 eVから535 eVの範囲に少なくともCr及び/又はAlと酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は $(Al_xCr_{1-x})(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 x 、 α 、 β 、 γ は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.75$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ からなり、X線回折における最強回折強度が(200)面又は(111)面に有し、X線光電子分光分析における525 eVから535 eVの範囲に少なくともCr及び/又はAlと酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜。

【請求項2】

請求項1記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜はナノインデンテーションによる硬度測定により求められる弾性回復率Eが、 $30\% \leq E < 40\%$ であることを特徴とする硬質皮膜

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本願発明は、超硬合金、高速度鋼、ダイス鋼等に被覆する耐摩耗性、密着性及び耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

AlCr系皮膜は、耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜材として、特許第3027502号公報、特許第3039381号公報及び特開平2002-160129号に開示されている。特許第3027502号公報は金属成分としてAlCrとC、N、Oの1種より選択されるAlCr系硬質膜において、高硬度を有する非晶質膜に関する事例が開示されている。しかしこの非晶質膜の硬度は最大でもヌーブ硬さ21GPa程度であり、耐摩耗効果は期待できず、密着性に関しても十分ではない。特許第3039381号公報及び特開平2002-160129号公報に開示されている硬質皮膜はAlCrの窒化物であり、約1000℃の耐高温酸化特性を有しているが、1000℃以上の耐酸化特性の検討は行われていない。硬度はHV21GPa程度で硬度の改善が不十分であり耐摩耗性に乏しい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本願発明はこうした事情に着目してなされ、密着性、耐高温酸化特性及び耐摩耗性に優れた硬質皮膜を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するために手段】

本願発明は、アーク放電式イオンプレーティング法により被覆される硬質皮膜であって、該硬質皮膜は $(Al_xCr_{1-x})(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 、但し、 x 、 α 、 β 、 γ は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.75$ 、 $0 \leq \alpha < 0.12$ 、 $0 \leq \beta < 0.20$ 、 $0.01 \leq \gamma \leq 0.25$ からなり、X線回折における最強回折強度が(200)面又は(111)面に有し、X線光電子分光分析における525 eVから535 eVの範囲に少なくともCr及び/又はAlと酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜である。ナノインデンテーションによる硬度測定法により接触深さと最大荷重時の最大変位量が求められる(W. C. Oliver and, G. M. Pharr: J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, June 1992 1564-1583)。この数値を用いて、 $E = 100 - \{ (\text{接触深さ}) / (\text{最大荷重時の最大変位量}) \}$ の数式で、弾性回復率Eを定義し、 $30\% \leq E < 40\%$ とすることにより、耐摩耗性と密着性のバランスが最適となり好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明者は、基体との密着性、耐高温酸化特性に優れ高硬度を有した硬質皮膜を得ること

を目的として研究した結果、硬質皮膜の組成並びに成膜条件であるバイアス電圧、反応ガス圧やその分圧比、成膜時の基体温度の検討によって目的を達成する本発明の硬質皮膜を完成した。本発明の硬質皮膜を構成する金属元素の組成は、 (Al_xCr_{1-x}) の x が $0.45 < x < 0.75$ を満足する必要がある。 x 値が 0.45 以下では、皮膜硬度並びに耐高温酸化特性の改善効果が十分ではなく、 0.75 以上では、残留圧縮応力が過大になり、被覆直後に自己破壊を誘発する。また強度が急激に低下する。非金属元素の α は、 0.12 以上では皮膜が脆化し、好ましい α の上限値は 0.08 である。硼素の添加は被加工物との耐溶着性と高温環境下での摩擦係数を低減する効果があり好ましい。 β は、 0.20 を以上で皮膜は脆化する。好ましい β の上限値は 0.16 である。炭素の添加は硬質皮膜の硬度を高め、室温での摩擦係数の低減に効果的である。 γ は、 0.01 以上 0.25 以下にすることが必要であり、 γ が 0.01 未満では添加の効果を得ることが出来ず、 0.25 を超えて大きくなると皮膜硬度は著しく低下し、耐摩耗性に乏しくなる。好ましくは、 γ は、 0.02 以上 0.20 以下である。金属元素の Al 、 Cr に対する非金属元素の N 、 B 、 C 、 O の比は、化学量論的に $(N, B, C, O) / (Al, Cr) > 1$ がより好ましい。

【0006】

X 線回折での最強回折強度が (200) 面もしくは (111) 面に有する結晶質とすることが必要であり、硬質皮膜に靱性を持たせ、密着性の改善に効果的である。 X 線光電子分光分析にて、 525 eV から 535 eV に Cr 、 Al と酸素との結合エネルギーを有することが必要であり、皮膜が緻密化し、酸化雰囲気において酸素の拡散経路となる結晶粒界が不明瞭となり、内向拡散し難くする機能を有する。 Cr と Al が窒化物、酸化物もしくは酸窒化物の状態で存在しているため、硬質皮膜が緻密化し高硬度を有する。 E は $30\% \leq E < 40\%$ であることが好ましく、皮膜の成膜条件であるバイアス電圧、反応ガス圧やその分圧比、成膜時の基体温度を最適に制御することにより達成できる。 E が 40% 以上の場合、硬質皮膜内に残留する圧縮応力が高くなり過ぎて靱性に乏しくなり密着性を劣化させる。 30% 未満の場合は強度不足による異常摩耗等により耐摩耗性が十分でない。好ましい E の値は $32\% \sim 38\%$ である。本発明の硬質皮膜の特徴である、 Cr 及び Al と酸素との結合状態を形成するには、一定以上の酸素を含有させることが必要である。基体にバイアス電圧を印加すると、密着性を一段と高めることができる。成膜条件は、ガス圧を $1.5 \sim 5.0\text{ Pa}$ 、被覆基体温度を $450 \sim 700^\circ\text{C}$ 、バイアス電圧を $-15 \sim -300\text{ V}$ の低バイアス電圧が好ましく、この範囲に於いて密着性、耐高温酸化特性並びに耐摩耗性の優れた緻密な硬質皮膜が得られる。

【0007】

【実施例】

(実施例1)

成膜には酸素含有の合金ターゲットを用い、反応ガスを真空装置内に導入し全圧を 3.0 Pa 、バイアス電圧を -100 V 、被覆温度を 450°C とし、膜厚を約 $5\text{ }\mu\text{m}$ とし、 $(Al_{0.5}Cr_{0.5})(N_{0.05}O_{0.05})$ を成膜し、本発明

例1とした。皮膜組成は、電子プローブ X 線マイクロアナリシス及びオージェ電子分光法により決定した。 X 線光電子分光分析は、 PHI 社製 $1600S$ 型 X 線光電子分光分析装置を用いて分析した。本発明例1の X 線光電子分光分析結果を図1に示す。図1は結合エネルギーが 530 eV 近傍のナローズペクトルを示し、 $Cr-O$ 及び $Al-O$ の結合の存在を示す。図2は $Cr-N$ 及び $Cr-O$ の結合の存在を示す。図3は $Al-N$ 及び $Al-O$ の結合の存在を示す。図4の X 線回折結果は、皮膜が (200) 面に最も強く配向していることを示す。

【0008】

(実施例2)

実施例1と同様に、 $(Al_xCr_{1-x})(N_{0.05}O_{0.05})$ を成膜し、比較例2

、 $x = 0.20$ 、比較例3、 $x = 0.30$ 、本発明例4、 $x = 0.50$ 、本発明例5、 $x = 0.60$ 、本発明例6、 $x = 0.70$ 、比較例7、 $x = 0.80$ 、及び (Al_xCr_{1-x})

-x) N系の従来例9、 $x=0.20$ 、従来例10、 $x=0.50$ 、従来例11、 $x=0.70$ 、を製作し、押込硬さを測定した。試験機は微小押込み硬さ試験機を用い、圧子はダイヤモンド製の対稜角 115° の三角錐圧子を用い、最大荷重を 49 mN 、荷重負荷ステップ 4.9 mN/sec 、最大荷重時の保持時間は1秒とした。測定値は10点測定の平均値を示した。図5より、本発明例4~6、Al添加量、45~75原子%の範囲で、酸素を含有しない系より高硬度を示した。本発明の硬質皮膜は、酸素を含有することにより高硬度となり、 40 GPa 以上を得ることが出来る。より好ましい硬度は45から52 GPaである。これによって密着性並びに耐摩耗性に優れた硬質皮膜が得られる。

【0009】

(実施例3)

実施例1と同様に、超硬合金、粉末高速度鋼及びダイス鋼を基体に用い、表1に示す皮膜組成の、本発明例12~16、比較例17~19及び従来例10を製作した。表1に皮膜組成等を示す。

【0010】

【表1】

試料番号	皮膜組成	酸化層厚さ(μm)		押込硬さ(GPa)	残留応力(GPa)	弾性回復率(%)	皮膜状況		
		1hr	5hr				12.5wt%Cr 超硬合金	12.5wt%Cr 粉末冶金	SE061 P' (4鋼)
本発明例12	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	0.1	0.6	48.8	-2.2	34.5	無し	無し	無し
本発明例13	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	0.1	0.4	49.4	-2.2	34.1	無し	無し	無し
本発明例14	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	0.2	1.1	48.3	-2.3	34.8	無し	無し	無し
本発明例15	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	0.1	0.3	49.8	-1.9	35.2	無し	無し	無し
本発明例16	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	0.2	1.4	50.3	-2.3	35.7	無し	無し	無し
比較例17	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	2.4	3.3	34.6	-2.9	27.6	無し	無し	無し
比較例18	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	0.1	0.7	35.2	-2.7	30.9	有り	有り	有り
比較例19	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ (N _{0.4} O _{0.6})	1.8	3.9	35.8	-2.7	30.9	無し	有り	有り
従来例10	(Al _{0.4} Cr _{0.6}) ₂ N	2.9	3.5	36.9	-1.9	31.8	無し	有り	有り

【0011】

表1の試料を用いて、大気中 1100°C の酸化条件で処理した皮膜の酸化層、実施例2同様に微小押込み硬さ、薄板の変形量より算出した残留圧縮応力、弾性回復率を測定した。先ず、酸化層厚さは、本発明例12~16は、殆ど酸化進行が無く、耐高温酸化特性に優れていることが確認された。従来例10は酸化進行が著しく硬質皮膜は殆ど酸化物となり、酸素の内向拡散が基体まで達していた。次に、押込み硬さもC、Bを含有させることにより、更に高硬度となる。残留応力は、本発明例12~16は低く、更に、図6に示す、本発明例12及び従来例10の荷重変位曲線より、本発明例12は、最大荷重時における最大変位量が大きく、塑性変形量が小さく、同一応力が硬質皮膜に作用した際、弾性回復する割合が大きく塑性変形し難いことを示す。この荷重変位曲線よりEを求めた。Eが大きい程弾性回復特性に優れる。表1より、本発明例12~16は弾性回復特性に優れ、硬質皮膜の剥離やクラックの低減が可能となり、密着性に優れた硬質皮膜を得ることができる。これは、皮膜硬度差よりも大きな効果がある。

【0012】

次に、表1の試料を用いて圧痕試験による皮膜剥離状況を併記する。測定はロックウェル硬度計により 150 N 荷重で圧痕を形成し、光学顕微鏡により観察した。本発明例12~16は剥離が無く、優れた密着性を示した。これは本発明例が適正なE値の範囲内にあるためである。比較例17~19、従来例10は被覆基体の塑性変形に追従することができず、圧痕周辺部に膜剥離が発生した。

【0013】

【発明の効果】

本願発明を適用することにより、皮膜の硬さを向上させることが出来、エンドミル、ドリル等の切削工具や耐摩耗工具に用いても十分な耐摩耗性を有し、密着性、耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜を得ることが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明例のCr-O及びAl-Oの結合エネルギーを示す。

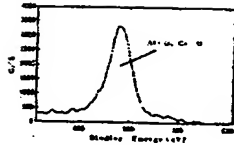
【図2】図2は、本発明例のCr-N及びCr-Oの結合エネルギーを示す。

【図3】図3は、本発明例のAl-N及びAl-Oの結合エネルギーを示す。

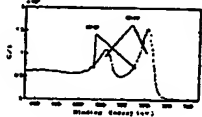
【図4】図4は、本発明例のX線回折結果を示す。

【図 5】 図 5 は、本発明例と従来例の A l 添加量と皮膜硬度の関係を示す。
 【図 6】 図 6 は、本発明例 1 2 及び従来例 1 0 の荷重変位曲線を示す。

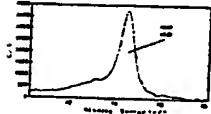
【 図 1 】



【 図 2 】



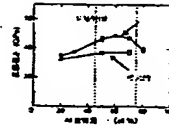
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

